

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-160078

(43)Date of publication of application : 12.12.1980

(51)Int.Cl.

C09K 11/46

(21)Application number : 54-064622 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1979 (72)Inventor : MIYAHARA JUNJI  
NAKAMURA TAKASHI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND PREPARATION OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a fluorescent substance, not requiring crushing and classification after calcination, by the preparation of a raw-fluorescent substance from a bivalent metal fluoride, an halogen donor, a rare earth element compound activator material and a metal oxide material, followed by calcination.

CONSTITUTION: A raw fluorescent substance having composition of the formula (wherein MII is Ba, Ca, Mg etc.; A is BeO, MgO, CaO, etc.; Lu is Eu, Tb, Ce, etc.; X is halogen;  $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  and  $0 < y \leq 0.2$ ) is prepared, by use of (A) a bivalent metal fluoride such as BeF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> or MgF<sub>2</sub>, (B) at least one halogen donor such as Cl, Br or I, (C) at least one activator, the compound of a rare earth element such as Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm or Gd, (D) the first group of compounds such as BeO, MgO, CaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and at least one metal oxide

material, easily convertible to said respective oxide. A rare earth element-activated bivalent metal fluoride fluorescent substance is prepared by the calcination of said raw substance.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—160078

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/46

識別記号

庁内整理番号  
7003—4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)12月12日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑮ 螢光体およびその製造方法

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭54—64622

⑰ 発 明 者 高橋健治

⑱ 出 願 昭54(1979)5月25日

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 宮原諄二

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

㉑ 発 明 者 中村隆

明細書の浄書(内容に変更なし)

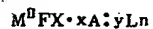
明 細 書

1. 発明の名称

螢光体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が



(但し  $M^I$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、A は BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  および  $ThO_2$  のうちの少なくとも1種、Ln は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm および Gd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種であり、x および y はそれぞれ  $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 0.5$  および  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

で表わされる希土類元素付活2価金属フルオロハライド螢光体。

(2) 上記 x が  $10^{-5} \leq x \leq 0.3$  なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

(3) 上記 x が  $10^{-4} \leq x \leq 0.2$  なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の螢光体。

(4) 上記 A が  $MgO, Al_2O_3, SiO_2$  および  $TiO_2$  のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の螢光体。

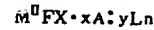
(5) 上記 A が  $Al_2O_3$  および  $SiO_2$  のいずれか一方あるいはその両方であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の螢光体。

(6) 上記  $M^I$  が Ba, Ca および Sr のうちの少なくとも1種であり、上記 Ln が2価の Eu であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの項記載の螢光体。

(7) 1)  $BaF_2, CaF_2, SrF_2, MgF_2, ZnF_2$  および  $CdF_2$  のうちの少なくとも1種である2価金属弗化物、

である金属酸化物原料

を用いて化学量論的に



(但し $M^{\text{II}}$ はBa, Ca, Sr, Mg, Zn およびCdのうちの少なくとも1種、AはBeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ および $ThO_2$ のうちの少なくとも1種、LnはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm およびGdのうちの少なくとも1種、XはCl, Br およびIのうちの少なくとも1種であり、xおよびyはそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$ および $0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

なる組成で表わされる蛍光体原料を調製し、この蛍光体原料を焼成することとを特徴とする希土類元素付着2価金属フルオロハライド蛍光体の製造方法。

上記2価金属弗化物と上記ハロゲン供与剤

- 3 -

とを用いて組成式が



(但し $M^{\text{II}}$ はBa, Ca, Sr, Mg, ZnおよびCdのうちの少なくとも1種、XはCl, Br およびIのうちの少なくとも1種である)

で表わされる2価金属フルオロハライドを生成せしめ、この2価金属フルオロハライドに上記付着剤原料および上記金属酸化物原料を混合することによつて上記蛍光体原料を調製することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

(9) 上記2価金属弗化物、上記ハロゲン供与剤、上記付着剤原料および上記金属酸化物原料を混合することによつて上記蛍光体原料を調製することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

(10) 上記xが $10^{-5} \leq x \leq 0.3$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第9項のいずれかの項記載の製造方法。

- 5 -

- 4 -

(11) 上記xが $10^{-4} \leq x \leq 0.2$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の製造方法。

(12) 上記金属酸化物原料の平均粒子径が10乃至1000Åであることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第11項のいずれかの項記載の製造方法。

(13) 上記金属酸化物原料の平均粒子径が30乃至700Åであることを特徴とする特許請求の範囲第12項記載の製造方法。

(14) 上記金属酸化物原料の平均粒子径が50乃至500Åであることを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の製造方法。

(15) 上記Aが $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ および $TiO_2$ のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第14項のいずれかの項記載の製造方法。

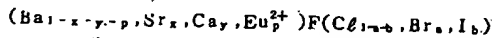
(16) 上記Aが $Al_2O_3$  および $SiO_2$ のいずれか一方あるいはその両方であることを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の製造方法。

- 6 -

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は蛍光体およびその製造方法に関する。さらに詳しくは本発明は希土類元素付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体およびその製造方法に関する。

従来、フルオロハライド蛍光体の 1 種として、主としてアルカリ土類金属である 2 価金属のフルオロハライド化合物を母体とし、希土類元素を付活剤とする希土類元素付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体が知られている。例えば特公昭 51-28591 号には、その組成式が



(但し  $x, y, p, a$  および  $b$  は  $x + y + p \leq 1, y \leq 0.20, 0.001 \leq p \leq 0.20$  および  $a + b \leq 1$  なる条件を満たす数である)

で表わされる 2 価のユーロビウム付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体が開示されている。この蛍光体は X 線、紫外線、電子線等で励起

すると 390 nm 付近に発光スペクトル分布のピークをもつた近紫外発光を示す。特にこの蛍光体は X 線に対する吸収効率が高く、また上記近紫外発光が X 線フィルムの分光感度に合致しているところから X 線増感紙用の蛍光体として実用されている。

上述の特公昭 51-28591 号に開示されているような希土類元素付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体は、蛍光体原料を 600 乃至 1000 °C の温度で適当な時間焼成することによつて得ることができるが、この蛍光体は焼成過程で焼結を起し易いという性質を有している。従つて、この蛍光体の製造においては一般に焼成の後に粉砕作業およびそれに伴う分級作業を行なわねばならず、このために製造工程が複雑となるのみならず蛍光体の収率は著しく低くなる。また焼結現象は蛍光体の発光特性、特に発光効率にマイナスの効果しか与えないというのが蛍光体技術分野における通説であり、従つてこの希土類元素付活 2 価金属

- 7 -

フルオロハライド蛍光体においても、焼成過程における焼結現象はこの蛍光体の発光効率に悪影響を及ぼしているものと考えられる。

米国特許第 4,080,306 号に述べられているように、上記焼結現象は蛍光体原料中に  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  等の融剤を添加することによつて緩和することができるが、融剤を使用した場合には焼成工程の後に融剤除去のための水洗工程を設けねばならず、粉砕工程およびそれに伴う分級工程は不必要となるがその代りに新たにこの水洗工程が必要となり、従つて融剤を使用する方法は処理時間を多少短縮できるとは言うものの製造工程を簡略化したものとは言えない。さらに希土類元素付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体は水に対して比較的高い溶解度を有していることから、水洗処理中に融剤と共に蛍光体も流出してしまい、このために蛍光体の収率が低下し、この点からも融剤の使用は好ましくない。また、希土類元素付活 2 価金属フルオロハ

ライド蛍光体は吸湿性を有するものであり、このために粉体としての流動性に乏しく焼結を起し易いという欠点を有している。従つてこの蛍光体を実用するにあつて焼結のためにその取扱いに支障をきたすことかしばしは生じる。

先に述べたように希土類元素付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体が X 線増感紙、蓄積型放射線像変換器等に大量に使用されているあるいは使用されつつある今日、この蛍光体における上記のような欠点はコストおよび蛍光体特性の両面における重大な問題であり、その解決が切望されている。

本発明は上述のような状況の下でなされたものであり、焼成過程で焼結を起さず、従つて焼成後の粉砕工程およびそれに伴う分級工程が不用であり、このために経済的にかつ高収率で得ることができる希土類元素付活 2 価金属フルオロハライド蛍光体およびその製造方法を提供することを目的とするものであ

- 8 -

- 9 -

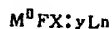
- 10 -

る。

また本発明は発光輝度の向上した希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

さらに本発明は粉体流動性の良好な希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等以上記目的を達成するため、その組成式が



(但し  $M^{\text{II}}$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、Ln は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm および Gd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種であり、 $y$  は  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

で表わされる希土類元素付活2価金属フルオ

- 11 -

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および ThO<sub>2</sub> のうちの少なくとも1種、Ln は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm および Gd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種であり、 $x$  および  $y$  はそれぞれ  $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  および  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。

また本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体の製造方法は

- i) BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub> および CdF<sub>2</sub> のうちの少なくとも1種である2価金属弗化物、
- ii) Cl, Br および I のうちの少なくとも1種を含むハロゲン供与剤、
- iii) Eu化合物群、Tb化合物群、Ce化合物群、Tm化合物群、Dy化合物群、Pr化合物群、Ho化合物群、Nd化合物群、Yb化合物群、Er化合物群、Sm化合物群およびGd化合物群から

- 13 -

ロハライド蛍光体について種々の研究を行なつてきた。その結果、この希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体を製造するに当つて蛍光体原料に特定の化合物を添加混合して焼成を行ない、蛍光体中に特定の金属化合物を含有せしめた場合には、焼成過程で焼結が起こらず、従つて焼成後粉砕およびそれに伴う分級を行なう必要がなく、このために収率良く蛍光体を製造することができると、また得られた蛍光体は従来のものに比較して高輝度の発光を示し、かつ粉体流動性も良好であることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体は、その組成式が



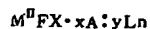
(但し  $M^{\text{II}}$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、A は BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>,

- 12 -

選ばれる1種もしくは2種以上の希土類元素化合物である付活剤原料、および

- iv) BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および ThO<sub>2</sub> からなる第1の化合物群、ならびに高温で容易に前記各化合物に変わりうるBe化合物群、Mg化合物群、Ca化合物群、Sr化合物群、Ba化合物群、Zn化合物群、Al化合物群、Y化合物群、La化合物群、In化合物群、Si化合物群、Ti化合物群、Zr化合物群、Ge化合物群、Sn化合物群、Nb化合物群、Ta化合物群およびTh化合物群からなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種である金属化合物原料

を用いて化学量論的に



(但し  $M^{\text{II}}$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、A は BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

- 14 -

$\text{In}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{GeO}_2, \text{SnO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、および  $\text{ThO}_2$  のうちの少なくとも1種、Ln は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm および Gd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種であり、x および y はそれぞれ  $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  および  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

なる組成で表わされる蛍光体原料を調製し、この蛍光体原料を焼成することとを特徴とする。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。まず原料としては

- 1)  $\text{BaF}_2, \text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{MgF}_2, \text{ZnF}_2$  および  $\text{CdF}_2$  のうちの少なくとも1種である2価金属弗化物、
- 2) Cl, Br および I のうちの少なくとも1種を含むハロゲン供与剤、

- 15 -

剤は蛍光体の構成成分である Cl, Br および I のうちの少なくとも1種であるハロゲンを供与するものであり、このハロゲン供与剤としては Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd である2価金属の弗化物を除くハロゲン化物(塩化物、臭化物および沃化物)、弗素を除くハロゲンのアンモニウム塩 ( $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{Br}$  および  $\text{NH}_4\text{I}$ ) 等が用いられる。なおハロゲン供与剤として上記2価金属ハロゲン化物が用いられる場合、このハロゲン供与剤は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種を供与するのみならず、本発明の蛍光体の別の構成成分である2価金属の一部をも供与する。すなわち、ハロゲン供与剤が上記2価金属ハロゲン化物でない場合には、得られる蛍光体の構成成分である2価金属は上記1)の2価金属弗化物のみによつてまかなわれるが、ハロゲン供与剤が上記2価金属ハロゲン化物である場合には、蛍光体の構成成分である2価金属は上記1)の2価金属弗化物とこのハロゲン供与剤とによつてまか

- 17 -

a) Eu化合物群、Tb化合物群、Ce化合物群、Tm化合物群、Dy化合物群、Pr化合物群、Ho化合物群、Nd化合物群、Yb化合物群、Er化合物群、Sm化合物群およびGd化合物群から選ばれる1種もしくは2種以上の希土類元素化合物である付活剤原料、および

b)  $\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{GeO}_2, \text{SnO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{ThO}_2$  からなる第1の化合物群、ならびに高温で容易に前記各酸化物に変わりうるBe化合物群、Mg化合物群、Ca化合物群、Sr化合物群、Ba化合物群、Zn化合物群、Al化合物群、Y化合物群、La化合物群、In化合物群、Si化合物群、Ti化合物群、Zr化合物群、Ge化合物群、Sn化合物群、Nb化合物群、Ta化合物群およびTh化合物群からなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種である金属酸化物原料

の4つが用いられる。上記1)のハロゲン供与

- 16 -

なわれる。

上記a)の付活剤原料として用いられるEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm および Gd の化合物としては、酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩等が用いられる。これら希土類元素化合物は固体のまま用いられてもよいが、蛍光体原料中での分散性を良くするために溶液として用いられるのがより好ましい。これら希土類元素化合物の溶液は希土類元素化合物を  $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HNO}_3$  等の酸に溶解せしめることによつて容易に調製することができる。

上記b)の金属酸化物原料は焼成過程における焼結を防止する役目をするものであり、また得られる蛍光体中に金属酸化物として残留してその蛍光体の発光輝度および粉体流動性を高めるものである。上記のようにこの金属酸化物原料として  $\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{GeO}_2, \text{SnO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{ThO}_2$  のように

- 18 -

すでに酸化物であるものの他に高温で容易に前記各金属酸化物に変わりうる化合物を用いることができるが、この高温で容易に金属酸化物に変わりうる化合物の具体例としては、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、水酸化物等の高温で容易に分解して金属酸化物になる化合物が挙げられる。金属酸化物原料の中でも焼結防止効果が特に優れているという点から、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  および  $TiO_2$  からなる第1の化合物群、ならびに高温で容易に前記  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  および  $TiO_2$  に変わりうる  $Mg$  化合物群、 $Al$  化合物群、 $Si$  化合物群および  $Ti$  化合物群からなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種を用いるのが好ましく、さらに焼結防止効果が特に優れているという点に加えて著しく高輝度の発光を示す蛍光体を得ることができるという点から、 $Al_2O_3$  および  $SiO_2$  からなる第1の化合物群、ならびに高温で容易に前記  $Al_2O_3$  および  $SiO_2$  に変わりうる  $Al$  化合物群および  $Si$  化合物群か

- 19 -

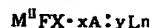
$Ta_2O_5$  および  $ThO_2$  のうちの少なくとも1種、 $Ln$  は  $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Ce$ 、 $Tm$ 、 $Dy$ 、 $Pr$ 、 $Ho$ 、 $Nd$ 、 $Yb$ 、 $Er$ 、 $Sm$  および  $Gd$  のうちの少なくとも1種、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$  および  $I$  のうちの少なくとも1種であり、 $x$  および  $y$  はそれぞれ  $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  および  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

なる組成で表わされる蛍光体原料を調製する。焼成過程における焼結防止効果および得られる蛍光体の発光輝度と粉体流動性の点から、上記  $x$  は  $10^{-5} \leq x \leq 0.3$  であるのが好ましく、より好ましくは  $10^{-4} \leq x \leq 0.2$  である。また先に述べたように上記  $A$  は  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  および  $TiO_2$  のうちの少なくとも1種であるのが好ましく、特に  $Al_2O_3$  および  $SiO_2$  のいずれか一方あるいはその両方であるのがより好ましい。なお上記組成式において、 $A$  が2種以上の金属酸化物からなる場合には、 $x$  は各金属酸化物のモル数を合計した数を示すも

- 21 -

らなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種を用いるのがより好ましい。また金属酸化物原料は平均粒子径が10乃至1000 Åの微粒子を用いるのが好ましい。平均粒子径が10 Åよりも小さい場合には金属酸化物原料粒子どうしが互に凝集し易く、このために金属酸化物原料が均一に拡散した蛍光体原料を得ることが困難となる。一方平均粒子径が1000 Åよりも大きい場合には焼結防止効果等本発明の効果は小さいものとなる。上記平均粒子径範囲内でも特に30乃至700 Åの範囲が好ましく、より好ましくは50乃至500 Åの範囲である。

次に上記4つの原料を用いて化学量論的に



(但し  $M^I$  は  $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Mg$ 、 $Zn$  および  $Cd$  のうちの少なくとも1種、 $A$  は  $BeO$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、

- 20 -

のであり、同様に  $Ln$  が2種以上の希土類元素からなる場合には、 $y$  は各希土類元素のグラム原子数を合計した数を示すものであることは言うまでもない。

蛍光体原料は上記4つの原料を単に混合することによって調製してもよいし、あるいは上記1)の2価金属弗化物と上記2)のハロゲン供与剤を用いてあらかじめその組成式が



(但し  $M^I$  は、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Mg$ 、 $Zn$  および  $Cd$  のうちの少なくとも1種、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$  および  $I$  のうちの少なくとも1種である)

で表わされる2価金属フルオロハライドを生成せしめ、しかる後この2価金属フルオロハライドに上記2)の付与剤原料および上記1)の金属酸化物原料を混合することによって調製してもよいが後者の方法の方がより良好な結果が得られる。後者の蛍光体原料調製方法において、2価金属弗化物とハロゲン供与剤とから2価金属フルオロハライドを生成せしめる

- 22 -

のには公知の種々の方法が採用される。例えば2価金属フルオロハライドは、2価金属弗化物と先に述べた2価金属ハロゲン化物(ハロゲン供与剤)とを混合し、得られる混合物を100℃以上の温度で数時間加熱することによつて容易に生成せしめることができる(乾式法)。また2価金属フルオロハライドは、2価金属弗化物の懸濁液に2価金属ハロゲン化物溶液を加えて十分に攪拌し両者を反応させることによつても容易に生成せしめることができる(湿式法)。なお上記乾式法および湿式法のいずれにおいても、反応系中に付活剤原料を介在させることによつて、2価金属フルオロハライドの生成と同時にこの2価金属フルオロハライドと付活剤原料との均一な混合をも達成することができる。

いずれの蛍光体原料調製方法においても、2価金属弗化物、ハロゲン供与剤、付活剤原料および金属酸化物原料、あるいは2価金属フルオロハライド、付活剤原料および金属酸

化物原料は充分に混合され蛍光体原料とされる。混合は攪拌羽根の付いた攪拌機、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミル等の通常の混合機によつて行なわれる。なお付活剤原料が溶液として用いられる場合には、この付活剤原料溶液を含む調合物をあらかじめ乾燥し、しかる後上記混合を行なうのが好ましい。また、先に述べたように、金属酸化物原料は平均粒子径が10乃至1000Åの微粒子を用いるのが好ましいが、金属酸化物原料を除いた調合物も平均粒子径が比較的小さなものをを用いるのが好ましく、通常は平均粒子径が約1乃至約100μmのものが用いられる。従つて金属酸化物原料を除いた調合物の平均粒子径が約100μmよりも大きい場合には、この調合物をあらかじめ粉砕し、場合によつてはさらに分級して平均粒子径が上記範囲となるようにしておくのが好ましい。粉砕は乳鉢、ボールミル、チューブミル、遠心ミル等の通常の粉砕機によつて行なわれる。

- 23 -

- 24 -

なお、この粉砕は金属酸化物原料を添加した後の調合物について行なつてもよいし、さらに金属酸化物原料を添加した後の調合物について行なう場合には蛍光体原料調製のための混合を兼ねて行なつてもよい。

上述のようにして調製された蛍光体原料は、従来の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体製造における蛍光体原料(すなわち本発明の製造方法における蛍光体原料より金属酸化物原料を除いたもの)に比較して極めて優れた粉体流動性を示す。これは従来の蛍光体原料の有する吸湿性が金属酸化物原料の混入によつて緩和されるためであると考えられる。蛍光体原料の粉体流動性が向上したことによつて、耐熱性容器への充填作業等以下に述べる焼成を行なうまでの蛍光体原料の取扱いが非常に容易になる。このように蛍光体原料の粉体流動性が向上することも本発明の製造方法における利点の1つである。

次に上記蛍光体原料をアルミナルツボ、石

英ルツボ、石英ボート等の耐熱性容器に充填して焼成炉に入れ焼成を行なう。焼成雰囲気としては周囲雰囲気(酸化性雰囲気)、還元性雰囲気あるいは不活性雰囲気いずれを用いてもよいが、周囲雰囲気中で焼成を行なう場合には蛍光体が酸化されることがあるので、好ましくは焼成は還元性雰囲気中あるいは不活性雰囲気中で行なわれる。還元性雰囲気としては10容量%以下の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、炭素蒸気雰囲気等が用いられる。また不活性雰囲気としては窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等が用いられる。なお本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体に包含される極めて実用的な蛍光体として2価のEuを付活剤とする蛍光体があるが、この蛍光体を製造するにあつては付活剤原料として3価のEu化合物が用いられ、焼成過程でEuは3価から2価へ還元される。従つてこの2価のEuを付活剤とする蛍光体を製造する場合には、焼成雰囲気は還元性雰

- 25 -

- 26 -



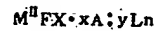
気であることを必須とする。

焼成温度は蛍光体原料の種類(すなわち目的とする蛍光体の種類)等によつて異なるが、一般に従来の製造方法と同じく600乃至1000℃の範囲が適当であり、好ましくは700乃至950℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料の種類、蛍光体原料の耐熱性容器への充填量、焼成温度等によつて異なるが、上記焼成温度範囲においては一般に30分乃至48時間が適当であり、好ましくは1乃至12時間である。なお、上記の焼成条件で一度焼成した後焼成物を一旦焼成炉外に取出して混合し、しかる後同一条件で再焼成を行なえば得られる蛍光体の発光輝度をさらに高めることができる。

上述の焼成によつて蛍光体原料から蛍光体が生産されるが、得られる蛍光体は蛍光体原料に含まれる金属酸化物原料の焼結防止作用によつて従来の蛍光体のように焼結しておらず粉体である。従つて焼成によつて得られる

蛍光体は従来の焼結した蛍光体のように焼成後粉砕およびそれに伴う分級を行なう必要はなく、そのままあるいは必要に応じて分級を行なつた後各種用途に使用することができる。このように本発明の製造方法においては焼成工程後粉砕工程およびそれに伴う分級工程は不用であり、従つて製造工程を短縮することができ、また収率よく蛍光体を得ることができる。さらに本発明の製造方法によつて得られた蛍光体は以下に述べるように従来の蛍光体よりも優れた蛍光体特性を示す。

以上説明した製造方法によつて製造される本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体は、その組成式が



(但し $M^{II}$ はBa, Ca, Sr, Mg, Zn およびCdのうちの少なくとも1種、AはBeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  および $ThO_2$ のうちの少なく

- 27 -

- 28 -

とも1種、LnはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm およびGdのうちの少なくとも1種、XはCl, Br およびIのうちの少なくとも1種であり、xおよびyはそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  および $0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。すなわち、本発明の蛍光体は従来の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体にさらに上記組成式中Aで示される金属酸化物を添加したものである。本発明の蛍光体はX線、紫外線、電子線等の励起下において金属酸化物を含まない従来の蛍光体よりも高輝度の発光を示す。

本発明の蛍光体における発光輝度の向上は、1つには蛍光体原料に含まれる金属酸化物原料が焼成過程における焼結を抑制し、焼結による発光効率の低下を防いでいるためであると考えられる。しかしながら、金属酸化物として $Al_2O_3$ あるいは $SiO_2$ を含有せしめた場合

における著しい発光輝度の向上(従来の蛍光体の3乃至4倍)等から考えると、本発明の蛍光体における発光輝度の向上は単に蛍光体原料中に含まれる金属酸化物原料の焼成過程における焼結防止作用だけによるものではなく、恐らくは蛍光体構成成分として残留する金属酸化物が発光のメカニズムに関与し、発光効率を高める役目をしているものと推測される。なお、本発明の蛍光体の発光スペクトルは、金属酸化物を含まない従来の蛍光体の発光スペクトルと実質的に同じである。

また本発明の蛍光体はその構成成分である金属酸化物によつて吸湿性が緩和され、このために金属酸化物を含まない従来の蛍光体よりも優れた粉体流動性を示す。従つて本発明の蛍光体は種々の用途に使用するに際しての取扱いが従来の蛍光体よりも極めて容易になる。

本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体に包含される蛍光体のうち実

- 29 -

- 30 -

用性が特に高い蛍光体として、2価金属（上記組成式の $M^{II}$ ）がBa, CaおよびSrのうちの少なくとも1種であるアルカリ土類金属であり、付活剤（上記組成式のLn）が2価のEuである2価のEu付活アルカリ土類金属フルオロハライド蛍光体が挙げられる。また本発明の蛍光体には含有せしめられる金属酸化物（上記組成式のA）は $MgO, Al_2O_3, SiO_2$  および $TiO_2$ のうちの少なくとも1種であるのがより好ましく、この中でも特に発光輝度が著しく高い蛍光体を与える点で $Al_2O_3$ あるいは $SiO_2$ あるいはその両方であるのが好ましい。金属酸化物の量（上記組成式のx）は2価金属フルオロハライド（上記組成式の $M^{II}FX$ ）1モルに対して $10^{-5}$ 乃至0.3モルであるのが好ましく、より好ましくは $10^{-4}$ 乃至0.2モルである。

以上説明したように、本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体の製造方法によれば焼成過程での蛍光体の焼結を防止することができ、このために焼成後の粉砕

工程およびそれに伴う分級工程を省略することができる。従つて本発明の製造方法によれば製造工程を短縮することができ、また蛍光体の収率を高めることができ、希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体を低コストで得ることができる。また本発明の製造方法は酸剤を使用する製造方法と比較しても水洗工程が不要である、収率が高い等の製造上の利点を有している、また本発明の希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体は、従来のものよりも発光輝度および粉体流動性が優れたものである。このように本発明は希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体におけるコストおよび蛍光体特性の両面を改良するものであり、その工業的利用価値は非常に大きなものである。

次に実施例によつて本発明を説明する。なお、以下に述べる実施例は金属酸化物として $MgO, CaO, Al_2O_3, SiO_2$ あるいは $TiO_2$ を含む2価のEu付活アルカリ土類金属フルオロハライド

- 31 -

蛍光体についてのものであるが、本発明の蛍光体に包含されるその他の蛍光体についても蛍光体の種類によつて効果の差があるにせよ以下の実施例で述べられる効果と同じ効果が得られることが確認された。

#### 実施例 1.

試薬特級 $BaF_2$ （森田化学製）87.68 gと試薬特級 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ （関東化学製）122.16 gとを秤量し、めのう乳鉢中で30分間充分に粉砕混合し、得られた混合物を $150^\circ C$ で2時間加熱することにより $BaFCl$ を得た。この $BaFCl$ にHBrに溶解させた試薬特級 $Eu_2O_3$ （和光純薬製）の溶液を、 $BaFCl$  1モルにつきEuが $10^{-2}$ グラム原子となるように添加し充分に混練した。得られたスラリーを $130^\circ C$ で2時間減圧加熱して乾燥させた後、高純度アルミナ製自動乳鉢（RETSCH - MÜHLE 社製 GRINDOMAT）中で2時間粉砕混合して $BaFCl$ と $Eu_2O_3$ の混合物を得た。

次に上記 $BaFCl$ と $Eu_2O_3$ の混合物に下記に

示される各金属酸化物原料を、 $BaFCl$  1モルに対して下記にそれぞれ示される無だけ添加して、ミキサー（Willy A. Bachofen 社製 TUKBULA）中で90rpmで30分間混合し、6種類の蛍光体原料を調製した。いずれの蛍光体原料も粉体流動性は極めてよく、粒子どうしの凝集はみられなかつた。

1. 平均粒子径 $70 \text{ \AA}$ の高純度 $SiO_2$ 微粒子（日本アエロジル製）……… 0.032モル
2. 平均粒子径50乃至 $200 \text{ \AA}$ の高純度 $Al_2O_3$ 微粒子（日本アエロジル製）……… 0.056モル
3. 平均粒子径 $400 \text{ \AA}$ の高純度 $CaO$ 微粒子（日本アエロジル製）……… 0.17モル
4. 平均粒子径150乃至 $400 \text{ \AA}$ の高純度 $TiO_2$ 微粒子（日本アエロジル製）……… 0.12モル
5. 平均粒子径 $200 \text{ \AA}$ の高純度 $MgO$ 微粒子（宇部化学製）……… 0.095モル
6. 上記1の $SiO_2$ 微粒子 …… 0.032モル  
（上記2の $Al_2O_3$ 微粒子 …… 0.056モル

上述のようにして調製した6種類の蛍光体

- 32 -

- 33 -

- 34 -

原料をそれぞれ20gづつとり、石英ポートに入れてチューブ炉中で焼成を行なった。焼成は1容量分の水素ガスを含む酸素ガスを流速280 cc/分で流しながら900℃で4時間行なった。焼成後石英ポートをチューブ炉から取り出し室温まで放冷した。このようにして得た6種類の蛍光体のいずれにおいても焼結は見られず、肉眼で見た限り焼成前の蛍光体原料と同様の粉体形状を有していた。

一方、比較のために上記BaFCとEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる混合物を金属燐化物原料を添加混合することなく上記と同じ焼成条件で焼成して蛍光体を得た。得られた蛍光体は焼結していたので上記自動乳鉢中で30分間粉碎して粉体とした。

上述のようにして得られた7種類の蛍光体(それぞれサンプル1、サンプル2、サンプル3、サンプル4、サンプル5、サンプル6および比較サンプルとよぶ)をそれぞれ篩により分級し、325メッシュと400メッシュ

の間に入つた粉体の発光輝度および粉体流動性(安息角)を測定した。その結果を下記第1表に示す。

- 35 -

表 1

サンプル名	金属燐化物原料	蛍光体組成式	相対発光輝度*	粉体流動性(安息角)
比較サンプル	なし	BaFC <sub>2</sub> ・0.01Eu <sup>2+</sup>	100	50°
サンプル1	SiO <sub>2</sub>	BaFC <sub>2</sub> ・0.032SiO <sub>2</sub> ・0.01Eu <sup>2+</sup>	300	42
"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaFC <sub>2</sub> ・0.056Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.01Eu <sup>2+</sup>	400	40
"	CaO	BaFC <sub>2</sub> ・0.17CaO・0.01Eu <sup>2+</sup>	200	45
"	TiO <sub>2</sub>	BaFC <sub>2</sub> ・0.12TiO <sub>2</sub> ・0.01Eu <sup>2+</sup>	150	46
"	MgO	BaFC <sub>2</sub> ・0.095MgO・0.01Eu <sup>2+</sup>	200	48
"	SiO <sub>2</sub> およびAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaFC <sub>2</sub> ・0.032SiO <sub>2</sub> ・0.056Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.01Eu <sup>2+</sup>	350	40

\* サンプルから180mm離れた所から80KVp、管電流250mAのX線を照射した時の発光輝度であり、比較サンプルの発光輝度を100とした相対値で示したものである。

- 36 -

上記第1表から明らかなように、本発明の蛍光体(サンプル1~6)は従来の蛍光体(比較サンプル)よりも発光輝度および粉体流動性が優れたものである。

さらに上記サンプル1と比較サンプルの収率を調べた。すなわち、325メッシュの篩にかける前の粉体総重量に対する325メッシュの篩にかけた後得られる粉体の総重量の割合を求めた。なお比較サンプルについては上記粉碎を行なったものおよび行なわなかつたものの両方について収率を求めた。下記第2表にその結果を示す。

第 2 表

サンプル名	焼成後の粉砕	収率(重量%)
サンプル1	なし	85
比較サンプル	なし	40
"	あり	14

上記第2表から明らかなように、本発明の製造方法によれば従来の製造方法よりも著しく高収率で蛍光体を得ることができる。なお

- 38 -

サンプル2、サンプル3、サンプル4、サンプル5およびサンプル6の収率についても上記サンプル1の場合と同様の結果が得られた。

実施例2.

試薬特級  $\text{BaF}_2$  (森田化学製) 78.91g、試薬特級  $\text{SrF}_2$  (森田化学製) 6.28gおよび試薬特級  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (関東化学製) 122.16gを秤量し、めのう乳鉢中で30分間充分に粉碎混合し、得られた混合物を150℃で2時間加熱することにより  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl}$  を得た。この  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl}$  に  $\text{HBr}$  に溶解させた試薬特級  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (和光純薬製) の溶液を、 $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl}$  1モルにつき  $\text{Eu}$  が  $10^{-3}$  グラム原子となるように添加し充分に混練した。得られたスラリーを130℃で2時間減圧加熱して乾燥させた後、実施例1と同じ自動乳鉢中で2時間粉碎混合して  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl}$  と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の混合物を得た。

次に上記  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl}$  と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の混合物に実施例1に示される1~6の各金属酸化

物原料を実施例1と同じ量だけ添加して、実施例1と同様に混合して6種類の蛍光体原料を調製した。いずれの蛍光体原料も粉体流動性は極めてよく、粒子どうしの凝集はみられなかった。

次にこの6種類の蛍光体原料それぞれを実施例1と同様に焼成して、組成式がそれぞれ  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl} \cdot 0.032\text{SiO}_2 \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$ ,  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl} \cdot 0.056\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$ ,  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl} \cdot 0.17\text{CaO} \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$ ,  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl} \cdot 0.12\text{TiO}_2 \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$ ,  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl} \cdot 0.095\text{MgO} \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$  および  $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{FCl} \cdot 0.032\text{SiO}_2 \cdot 0.056\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$  で表わされる6種類の蛍光体を得た。いずれの蛍光体も焼結しておらず粉体として得られた。

上述のようにして得られた6種類の蛍光体は実施例1の各蛍光体と同様に発光輝度および粉体流動性が優れたものであり、また焼による分岐の収率も著しく高かった。

実施例3.

- 39 -

- 40 -

試薬特級  $\text{BaF}_2$  (森田化学製) 87.68gと試薬特級  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (関東化学製) 166.6gとを秤量し、めのう乳鉢中で30分間充分に粉碎混合し、得られた混合物を150℃で2時間加熱することにより  $\text{BaFBr}$  を得た。この  $\text{BaFBr}$  に  $\text{HBr}$  に溶解させた試薬特級  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (和光純薬製) の溶液を、 $\text{BaFBr}$  1モルにつき  $\text{Eu}$  が  $10^{-3}$  グラム原子となるように添加し、さらに  $\text{HBr}$  に溶解させた試薬特級  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (和光純薬製) の溶液を、 $\text{BaFBr}$  1モルにつき  $\text{Sm}$  が  $10^{-3}$  グラム原子となるように添加し充分に混練した。得られたスラリーを130℃で2時間減圧加熱して乾燥させた後、実施例1と同じ自動乳鉢中で2時間粉碎混合して  $\text{BaFBr}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の混合物を得た。

次に上記混合物に実施例1に示される1~6の各金属酸化物原料を実施例1と同じ量だけ添加して、実施例1と同様に混合して6種類の蛍光体原料を調製した。いずれの蛍光体原料も粉体流動性は極めてよく、粒子どうし

の凝集はみられなかった。

次にこの6種類の蛍光体原料それぞれを実施例1と同様に焼成して、組成式がそれぞれ  $\text{BaFBr} \cdot 0.032\text{SiO}_2 \cdot 0.001\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Sm}$ ,  $\text{BaFBr} \cdot 0.056\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.001\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Sm}$ ,  $\text{BaFBr} \cdot 0.17\text{CaO} \cdot 0.001\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Sm}$ ,  $\text{BaFBr} \cdot 0.12\text{TiO}_2 \cdot 0.001\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Sm}$ ,  $\text{BaFBr} \cdot 0.095\text{MgO} \cdot 0.001\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Sm}$  および  $\text{BaFBr} \cdot 0.032\text{SiO}_2 \cdot 0.056\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.001\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Sm}$  で表わされる6種類の蛍光体を得た。いずれの蛍光体も焼結しておらず粉体として得られた。

上述のようにして得られた6種類の蛍光体は実施例1の各蛍光体と同様に発光輝度および粉体流動性が優れたものであり、また焼による分岐の収率も著しく高かった。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 御田 征史

様か1名

- 41 -

- 42 -

(自 発) 手 続 補 正 書

昭和54年6月1日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和54年5月25日付提出の特許出願

2. 発明の名称

螢光体およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 平山九州男

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木5-2-1  
ほうらいやビル702号 電話 (479) 2367  
(7318) 弁理士 柳 田 征 史

5. 補正命令の日付

な し

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補 正 の 対 象

明細書全文

8. 補 正 の 内 容

手書き明細書をタイプ浄書に補正します。

9. 添 付 書 類

明細書全文(内容に変更なし)

1通

特開昭55-160078 (12)

(自 発) 手 続 補 正 書

昭和55年5月9日

特許庁長官殿

1. 件 の 表 示

昭和54年特許出願第64622号

2. 発明の名称

螢光体およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
(氏 名) 代表者 平山九州男

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木5-2-1  
ほうらいやビル702号 電話 (479) 2367  
(7318) 弁理士 柳 田 征 史

5. 補正命令の日付

な し

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補 正 の 対 象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」、「図面の簡単な説明」の欄、および図面

8. 補 正 の 内 容

別紙の通り

9. 添 付 書 類

図 面

1 通

(1) 明細書第22頁17行目~第23頁17行目「が、後者の………においても、」を以下の様に訂正する。

「し、あるいは上記(1)の付活剤原料および上記(1)の金属酸化物原料を介在させた状態で上記(1)の2価金属弗化物と上記(1)のハロゲン供与剤とを反応させ、付活剤原料および金属酸化物原料を含む上記2価金属フルオロハライドを生成させることによつて調製してもよい。上記3つの螢光体原料調製方法のうちでも、第2および第3の方法を用いた場合により良好な結果が得られる。第2および第3の螢光体原料調製方法において、2価金属弗化物とハロゲン供与剤とから2価金属フルオロハライドを、あるいは2価金属弗化物、ハロゲン供与剤、付活剤原料および金属酸化物原料から付活剤原料および金属酸化物原料を含む2価金属フルオロハライドを生成せしめるのには種々の方法が採用される。例えば2価金属フル

オロハライド、あるいは付活剤原料および金属酸化物原料を含む2価金属フルオロハライドは、2価金属弗化物と先に述べた2価金属ハロゲン化物(ハロゲン供与剤を、あるいは2価金属弗化物、2価金属ハロゲン化物、付活剤原料および金属酸化物原料を混合し、得られる混合物を100℃以上の温度で数時間加熱することによつて容易に生成せしめることができる(乾式法)。また2価金属フルオロハライド、あるいは付活剤原料および金属酸化物原料を含む2価金属フルオロハライドは、2価金属弗化物の懸濁液に2価金属ハロゲン化物溶液を、あるいは2価金属ハロゲン化物溶液、付活剤原料および金属酸化物原料を加えて十分に攪拌し、2価金属弗化物と2価金属ハロゲン化物とを反応させることによつても容易に生成せしめることができる(湿式法)。上記第3の方法によつて得られる螢光体原料は、2価金属フルオロハライド、付活剤原料および金属酸化物原料の均一な

混合物である。なお、上記第2の方法によつて螢光体原料を調製する場合、上記乾式法および湿式法のいずれにおいても反応系中に付活剤原料を介在させることによつて、2価金属フルオロハライドの生成と同時にこの2価金属フルオロハライドと付活剤原料との均一な混合をも達成することができる。

上記第1および第2の螢光体原料調製方法において、」

- (2) 同第25頁5行目「……………もよい。」の後に以下の文を挿入する。

「また、上記粉砕は上記第3の方法によつて調製された螢光体原料について行なつてもよい。」

- (3) 同第33頁12行目「HBr」を「HCl」に訂正する。  
 (4) 同第33頁19および20行目「Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」を「EuCl<sub>3</sub>」に訂正する。  
 (5) 同第35頁10行目「Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」を「EuCl<sub>3</sub>」

- 3 -

1モルにつき下記にそれぞれ示される量だけ添加して懸濁させた。得られた懸濁液にさらに平均粒子径4μの試薬特級BaF<sub>2</sub>(森田化学製)87.68gを添加して懸濁させ、攪拌しながら60℃に加熱し減圧して乾燥させた。その後130℃で2時間減圧加熱して充分に乾燥させ、得られたケーキを乳鉢を用いてほぐした。

1. SiO<sub>2</sub> 添加せず(比較サンプル)
2. SiO<sub>2</sub> 0.078モル
3. SiO<sub>2</sub> 0.156モル

上述のようにして調製した3種類の螢光体原料のうち、比較サンプル以外の2種類の螢光体原料はいずれも粉体流動性が極めてよく、粒子どうしの凝集はみられなかった。

次に上記3種類の螢光体原料を焼成時間を1時間とする以外は実施例1と同様にして焼成して、組成式がそれぞれBaFBr・0.001Eu<sup>2+</sup>(比較サンプル)、BaFBr・

に訂正する。

- (6) 同第39頁11行目「HBr」を「HCl」に訂正する。  
 (7) 同第39頁18および19行目「Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」を「EuCl<sub>3</sub>」に訂正する。  
 (8) 同第41頁15行目「Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」および「Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」をそれぞれ「EuBr<sub>3</sub>」および「SmBr<sub>3</sub>」に訂正する。  
 (9) 同第42頁15行目の後に以下の「実施例4」および「4.図面の簡単な説明」を挿入する。

#### 「実施例4.

試薬特級BaBr<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O (関東化学製)

166.6gを蒸留水に溶解し、300mlの水溶液とした。この水溶液中にHBrに溶解させた試薬特級Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(和光純薬製)の溶液を、BaBr<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O 1モルにつきEuが2×10<sup>-3</sup>グラム原子となるように添加し、さらに平均粒子径70μの高純度SiO<sub>2</sub>微粒子(日本アエロジル製)を、BaBr<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O

- 4 -

0.039SiO<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>およびBaFBr・0.078SiO<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>で表わされる3種類の螢光体を得た。比較サンプル以外の2種類の螢光体はいずれも焼結しておらず粉体として得られた。これに対して、比較サンプルは焼結していたので実施例1で述べた自動乳鉢中で30分間粉砕して粉体とした。

上述のようにして得られた3種類の螢光体を400メッシュの篩にかけた後、粒子径分布測定装置(コールターエレクトロニクス社製コールターカウンターTA II型)を用いてその粒子径分布を測定した。その結果を図面に示す。また、3種類の螢光体の発光強度を実施例1と同様にして測定した。その結果を下記第3表に示す。

第 3 表

№	螢 光 体 組 成 式	相対発光強度
1	BaFBr・0.001Eu <sup>2+</sup> (比較サンプル)	100
2	BaFBr・0.039SiO <sub>2</sub> :0.001Eu <sup>2+</sup>	145
3	BaFBr・0.078SiO <sub>2</sub> :0.001Eu <sup>2+</sup>	105

- 6 -

- 5 -

図面および上記第3表から明らかなように、本発明の蛍光体(図2および3)は平均粒子径が従来の蛍光体(比較サンプル)に比べて小さい(その平均粒子径は原料として用いたBaF<sub>2</sub>の平均粒子径とほぼ同じである)にもかかわらず、従来の蛍光体よりも高い発光強度を示した。

また、本発明の蛍光体は従来の蛍光体に比較して粉体流動特性が優れており、また篩による分級の収率も著しく高かった。

#### 4. 図面の簡単な説明

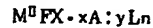
図面は本発明の蛍光体の粒子径分布(曲線2および3)を従来の蛍光体の粒子径分布(曲線1)と比較して示すグラフである。]

00 添付の図面を追加する。

00 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正する。

#### 特許請求の範囲

##### (1) 組成式が



(但しM<sup>I</sup>はBa、Ca、Sr、Mg、ZnおよびCdのうちの少なくとも1種、AはBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびThO<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種、LnはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、SmおよびGdのうちの少なくとも1種、XはCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種であり、xおよびyはそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$ および $0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

で表わされる希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体。

(2) 上記xが $10^{-5} \leq x \leq 0.3$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲

- 7 -

- 1 -

第1項記載の蛍光体。

(3) 上記xが $10^{-5} \leq x \leq 0.2$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光体。

(4) 上記AがMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の蛍光体。

(5) 上記AがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>のいずれか一方あるいはその両方であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体。

(6) 上記M<sup>I</sup>がBa、CaおよびSrのうちの少なくとも1種であり、上記Lnが2価のEuであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの項記載の蛍光体。

(7) 1) BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>およびCdF<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種である2価金属弗化物。

1) Cl、BrおよびIのうちの少なくとも1種を含むハロゲン供与剤。

- 2 -

2) Eu化合物群、Tb化合物群、Ce化合物群、Tm化合物群、Dy化合物群、Pr化合物群、Ho化合物群、Nd化合物群、Yb化合物群、Er化合物群、Sm化合物群およびGd化合物群から選ばれる1種もしくは2種以上の希土類元素化合物である付活剤原料、および

3) BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびThO<sub>2</sub>からなる第1の化合物群、ならびに高温で容易に前記各酸化物に変わりうるBe化合物群、Mg化合物群、Ca化合物群、Sr化合物群、Ba化合物群、Zn化合物群、Al化合物群、Y化合物群、La化合物群、In化合物群、Si化合物群、Ti化合物群、Zr化合物群、Ge化合物群、Sn化合物群、Nb化合物群、Ta化合物群およびTh化合物群からなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種である金属酸化物原料

を用いて化学量論的に

- 3 -

$M^{\text{II}}\text{FX} \cdot x\text{A} : y\text{Ln}$ 

(但し  $M^{\text{II}}$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、A は BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{ThO}_2$  のうちの少なくとも1種、Ln は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm および Gd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種であり、 $x$  および  $y$  はそれぞれ  $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  および  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

なる組成で表わされる蛍光体原料を調製し、この蛍光体原料を焼成することを特徴とする希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体の製造方法。

- (8) 上記2価金属弗化物と上記ハロゲン供与剤とを用いて組成式が

- 4 -

で表わされる2価金属フルオロハライドを生成せしめ、これを上記蛍光体原料とすることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

- 00 上記2価金属弗化物、上記ハロゲン供与剤、上記付活剤原料および上記金属酸化物原料を混合することによつて上記蛍光体原料を調製することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

- 01 上記  $x$  が  $10^{-5} \leq x \leq 0.3$  なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第10項のいずれかの項記載の製造方法。

- 02 上記  $x$  が  $10^{-4} \leq x \leq 0.2$  なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の製造方法。

- 03 上記金属酸化物原料の平均粒子径が10乃至1000Åであることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第12項のいずれかの項記載の製造方法。

- 6 -

 $M^{\text{II}}\text{FX}$ 

(但し  $M^{\text{II}}$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種である)

で表わされる2価金属フルオロハライドを生成せしめ、この2価金属フルオロハライドに上記付活剤原料および上記金属酸化物原料を混合することによつて上記蛍光体原料を調製することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

- (9) 上記2価金属弗化物、上記ハロゲン供与剤、上記付活剤原料および上記金属酸化物原料を用いて、上記付活剤原料および上記金属酸化物原料を含む組成式が

 $M^{\text{II}}\text{FX}$ 

(但し  $M^{\text{II}}$  は Ba, Ca, Sr, Mg, Zn および Cd のうちの少なくとも1種、X は Cl, Br および I のうちの少なくとも1種である)

- 5 -

- 04 上記金属酸化物原料の平均粒子径が30乃至700Åであることを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の製造方法。

- 05 上記金属酸化物原料の平均粒子径が50乃至500Åであることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の製造方法。

- 06 上記Aが  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  および  $\text{TiO}_2$  のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第15項のいずれかの項記載の製造方法。

- 07 上記Aが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  のいずれか一方あるいはその両方であることを特徴とする特許請求の範囲第16項記載の製造方法。

- 7 -



## (自 発) 手 続 補 正 書

昭和55年8月19日 特許庁長官 川 原 能 雄 殿

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示 昭和54年特許願 第 64622 号

2. 発明の名称 発光体およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

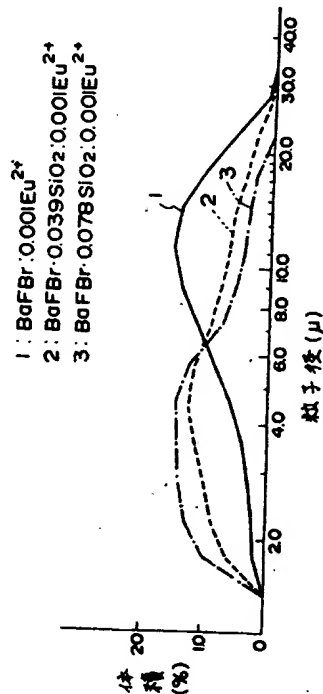
4. 代 理 人 〒106

居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 内

氏 名 弁理士(6642) 深 沢 敏 男

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄



## 6. 補正の内容

(1) 明細書第10頁第6行目と7行目の間に以下の文を挿入する。

「さらに、希土類元素付活2価金属フルオロハライド発光体の発光特性は満足のゆくものではない。すなわち、この発光体の発光の減衰は比較的遅い。」

(2) 同第11頁第9行目と10行目の間に以下の文を挿入する。

「さらに本発明は発光特性の良好な希土類元素付活2価金属フルオロハライド発光体およびその製造方法を提供することを目的とするものである。」

(3) 同第12頁第11行目「……粉体流動性」の後に「および発光特性」を挿入する。

(4) 同第18頁第16行目

「発光輝度および粉体流動性」を「発光輝度、粉体流動性および発光特性」に訂正する。

(5) 同第30頁第18行目と19行目の間に以下の文を挿入する。

「さらに本発明の発光体は金属酸化物を含まない従来の発光体よりも優れた発光特性を示す。すなわち、本発明の発光体の発光の減衰は従来の発光体よりも速い。本発明の発光体のうちでもその発光体原料が上記湿式法で調製された発光体は特に優れた発光特性を示すようである。」

(6) 同第32頁第11行目

「発光輝度および粉体流動性」を「発光輝度、粉体流動性および発光特性」に訂正する。

(7) 昭和55年5月9日提出の手続補正書第6頁第14～15行目「……測定した。」の後に以下の文を挿入する。

「さらに、3種類の発光体の励起を停止してから30秒後の発光輝度を測定した。」

(8) 同手続補正書第6頁第16～20行目第3段を以下のように訂正する。

第 3 表

No	螢光体組成式	* 相対発光輝度	
		相対発光輝度	相対発光輝度
1	BaFBr:0.001Eu <sup>2+</sup> (比較サンプル)	100	0.033
2	BaFBr·0.039SiO <sub>2</sub> :0.001Eu <sup>2+</sup>	145	0.0065
3	BaFBr·0.0788SiO <sub>2</sub> :0.001Eu <sup>2+</sup>	105	0.0044

\* 比較サンプルの発光輝度を100とした  
相対値で表わされている。

\*\* 各螢光体の励起下における発光輝度を  
100とした相対値で表わされている。

(9) 同手続補正書第7頁第7行目と8行目の間に  
以下の文を挿入する。

「さらに第3表から明らかなように、本発  
明の螢光体は従来の螢光体よりも強光の減  
衰が著しく速かった。すなわち、本発明の螢  
光体は従来の螢光体よりも優れた強光特性を  
示した。」